

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002362952 A**

(43) Date of publication of application: **18.12.02**

(51) Int. Cl

C04B 24/26
C08F 2/10
C08F290/06

(21) Application number: **2001176633**

(22) Date of filing: **12.06.01**

(71) Applicant: **TAIHEIYO CEMENT CORP**

(72) Inventor: **TSUKADA KAZUHISA
ISHIMORI MASAKI
NAKANISHI HIROSHI**

**(54) PRODUCTION PROCESS OF CEMENT
DISPERSANT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a high-performance cement dispersant having a narrow molecular weight distribution in a short time with simple operation without requiring any special device.

SOLUTION: This production process of the (meth)acrylic acid-based cement dispersant comprises charging all reactant materials which include a monomer mixture

containing a polyalkyleneglycol mono(meth)acrylate-based monomer and (meth)acrylic acid, a polymerization initiator and water, into a reaction vessel so that the solid concentration in the resulting mixture of all the reactant materials is 50-90 wt.%, and subjecting the charged reactant material mixture to reaction at a 42-70°C polymerization temperature, preferably, while raising the temperature stepwise.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2002-362952

(P2002-362952A)

(43)公開日 平成14年12月18日 (2002.12.18)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 4 B 24/26
C 0 8 F 2/10
290/06

識別番号

F I

C 0 4 B 24/26
C 0 8 F 2/10
290/06

テーマーント⁸(参考)

E 4 J 0 1 1
4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願2001-176633(P2001-176633)

(22)出願日

平成13年6月12日 (2001.6.12)

(71)出願人 000000240

太平洋セメント株式会社

東京都千代田区西神田三丁目8番1号

(72)発明者 塚田 和久

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 石森 正樹

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
セメント株式会社中央研究所内

(74)代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セメント分散剤の製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 ポリアルキレンジリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系单量体及び(メタ)アクリル酸を含有する单量体混合物、重合開始剤および水を含む反応材料の全部を固形分濃度50~90重量%となるように反応容器内に仕込み、重合温度42~70°Cで、好ましくは段階的に温度を上げて反応させることを特徴とする(メタ)アクリル酸系セメント分散剤の製造方法。

【効果】 特別な装置を必要とせずに、簡単な操作で分子量分布幅の狭い高性能のセメント分散剤を短時間で製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系单量体及び(メタ)アクリル酸を含有する单量体混合物、重合開始剤および水を含む反応材料の全部を固形分濃度50~90重量%となるように反応容器内に仕込み、重合温度42~70°Cで反応させることを特徴とする(メタ)アクリル酸系セメント分散剤の製造方法。

【請求項2】 单量体混合物が、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート及びメタクリル酸を含有するものである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系单量体及び(メタ)アクリル酸を含有する单量体混合物、重合開始剤および水を含む反応材料の全部を固形分濃度50~90重量%となるように反応容器内に仕込み、42~70°Cの重合温度を段階的に上げて反応させることを特徴とする(メタ)アクリル酸系セメント分散剤の製造方法。

【請求項4】 重合温度42~52°Cで少なくとも20分反応させ、次いで55~70°Cに重合温度を上げることを特徴とする請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 单量体混合物が、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート及びメタクリル酸を含有するものである請求項3又は4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高濃度で性能の高い(メタ)アクリル酸系セメント分散剤を高い生産性で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来の(メタ)アクリル酸系セメント分散剤[(メタ)アクリル酸とポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートから合成されるポリマー]の製造方法として、有機溶剤を溶媒として用いる方法(特公昭59-18338号公報)が開示されているが、有機溶剤の回収が必要であり、生産性と安全性に問題があった。さらに、单量体混合物又は单量体混合物と連鎖移動剤との混合物を、水を含む反応容器に滴下する方法(特開平9-86990号公報);および单量体混合物と連鎖移動剤の混合物を、水を含む反応容器に滴下する方法において、混合物溶液の滴下前と滴下後に連鎖移動剤を滴下する方法(特開2000-159555号公報)が開示されているが、反応熱の除去効率を高めるために、水で固形分濃度10~50%に希釈した状態で合成されるため、生産効率が低いという問題点があった。

【0003】 ポリカルボン酸系セメント分散剤を工業的に安価に製造するためには、高濃度で製造することが重要である。高濃度重合法として、槽型反応器に单量体混合物と連鎖移動剤を仕込み、固形分濃度50%以上で重合開始剤を滴下する方法(特開2000-16849号公報)が開示

されているが、この製造方法では、得られた重合体の分子量分布がブロードになり、減水性能が低下するという問題点があった。

【0004】 さらに、单量体混合物を予め反応器に仕込み、重合開始後に残りの单量体混合物を反応器に投入する方法(特開2001-2734号公報)も提案されているが、この製造方法では、モノマー混合槽、定量供給装置等が必要になるため、装置コストが高くなること、および重合温度80°Cで反応させているため、分散力の低いポリマーが生成し、セメント分散剤としての性能が低下する、という問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる実情において本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、予想外にも、单量体混合物に予め重合開始剤を添加して反応を行うと、分子量分布がシャープに(狭く)なり、性能の高いセメント分散剤が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】 すなわち本発明は、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系单量体及び(メタ)アクリル酸を含有する单量体混合物、重合開始剤および水を、固形分濃度50~90重量%となるように反応容器内に一度に仕込み、重合温度42~70°Cで反応させることを特徴とする(メタ)アクリル酸系セメント分散剤の製造方法を提供するものである。本発明はまた、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系单量体及び(メタ)アクリル酸を含有する单量体混合物、重合開始剤および水を、固形分濃度50~90重量%となるように反応容器内に一度に仕込み、重合温度42~70°Cを段階的に上げて反応させることを特徴とする(メタ)アクリル酸系セメント分散剤の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明で用いられる单量体混合物は、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系单量体(以下、单量体Aという)及び(メタ)アクリル酸(以下、单量体Bという)を必須成分とし、更に、これらと共に重合可能な他の单量体(以下、单量体Cという)を含むものでもよい。

【0008】 ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系单量体(单量体A)としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メ

単独で又は2種以上を組合わせて使用することができる。

【0009】本発明の製造方法により得られるセメント添加剤は、セメントに吸着後、单量体A由来のポリアルキレングリコール鎖の親水性と立体反発により、強力なセメント分散性を発揮するものと考えられる。その観点からは、ポリアルキレングリコール鎖には、親水性の高いオキシエチレン基を多く導入することが好ましく、单量体Aとしてメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、特にメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートを用いるのが好ましい。また、ポリアルキレングリコール鎖が長すぎると、溶解に長時間を要することになるため、オキシアルキレン基の平均付加モル数は、5~70、更には10~40、特に23~25が好ましい。

【0010】(メタ)アクリル酸(单量体B)としては、アクリル酸及びメタクリル酸のいずれでもよく、いずれかを单独で又は両者を組合させて使用することができるが、メタクリル酸が好ましい。单量体Bをアルカリで中和すると、反応速度が低下し、未反応モノマーや分散能が低い低分子ポリマーが増加する傾向がある。このためその中和率は0%であることが好ましい。従って、反応系にアルカリ金属水酸化物等の中和剤を添加することなく反応を行うのが好ましい。

【0011】上記単量体A、Bと共に重合可能な他の単量体（単量体C）としては、例えば、炭素数1～20の脂肪族アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル；マレイン酸、フマル酸、シトラコーン酸等の不飽和ジカルボン酸、これらの1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；マレイン酸、フマル酸、シトラコーン酸等の不飽和ジカルボン酸と、炭素数1～20の脂肪族アルコール、炭素数2～4のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数2～300の（アルコキシ）ポリアルキレングリコールとのモノエステル又はジエステル；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；（メタ）アリルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、これらの1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等が挙げられ、これらはいずれかを単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0012】単量体混合物中の単量体A、単量体B及び単量体Cの比率としては、総単量体重量中、単量体Aは5～98重量%、更に25～96重量%、特に40～94重量%が好ましく、単量体Bは95～2重量%、更に75～4重量%、特に60～6重量%が好ましく、単量体Cは0～50重量%、更に0～30重量%、特に0～10重量%が好まし。

い。单量体混合物は、そのままの状態で用いてもよく、また水溶液として用いてもよい。

【0013】本発明では連鎖移動剤を使用するのが好ましく、これを使用する場合、反応開始前に单量体混合物と共に反応器に仕込む。連鎖移動剤としては、例えばメルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系化合物等が挙げられ、これらはいずれかを単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。連鎖移動剤は单量体混合物の全重量の15重量%までの量、好ましくは0.5~10重量%の量で使用される。連鎖移動剤は、そのままの状態で用いてもよく、また水溶液として用いてもよい。

【0014】本発明の製造方法に使用される重合開始剤としては、例えば、アンモニア又はアルカリ金属の過硫酸塩；過酸化水素；2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾアミジン化合物などの水溶性の重合開始剤が挙げられ、これらはいずれかを単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。また、上記重合開始剤とともに亜硫酸水素ナトリウム、モール塩、アスコルビン酸等の促進剤を併用してもよい。重合開始剤の使用量は、单量体混合物の全重量の0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%の量で使用される。重合開始剤は、液体状、粉末状のいずれでもよい。これらをそのままの状態で用いてもよく、予め希釈して重合開始剤含有水溶液を調製して用いてもよい。粉末状の重合開始剤をそのまま用いると、反応系中で均一に溶解するのに時間を要するため、重合開始剤含有水溶液を調製して用いることが好ましい。

【0015】本発明の製造方法における固形分濃度、すなわち反応液中の水を除いた固形分の濃度は、低濃度であると反応時間が長くなり、未反応モノマーが残存し易く、更に、合成時の生産性や乾燥粉末化の効率が低下するため、50~90重量%であることが必要であり、好ましくは60~90重量%、特に好ましくは60~85重量%である。本発明の反応系には、水以外の溶媒、即ち有機溶媒は実質的に含まない。

【0016】重合温度は、通常42~70°Cであり、好ましくは45~65°Cである。重合温度が42°C未満では重合反応が生起しない。一方70°Cを超えると、様々な分子量のポリマーが生成し易くなり、分散力の低いポリマーの生成割合が増加するため、セメント分散剤としての性能が低下する。

【0017】本発明の好ましい態様では、段階的に重合温度を上げて反応させる。即ち、反応原料を一度に反応容器に仕込んだ後、42~52°C、好ましくは45~50°C、の温度で少なくとも20分間、好ましくは30分~60分間反応させ、次に55~70°Cの温度、好ましくは60~65°C

に昇温して、30分以上反応させる。温度の制御は、例えば、槽型反応器を用いる場合は、ジャケット温度を調整して反応熱を制御することにより行うことができる。

【0018】重合開始剤の添加終了後、引き続き温度を維持又は昇温して、反応を熟成させ、反応活性を低下させるのが好ましい。反応活性が残っていると、得られるセメント分散剤の経時安定性が低下する原因となる。

【0019】以上のようにして得られた反応液は、そのまま液状のセメント分散剤として使用することができ、またこの反応液を原料として乾燥し、粉末分散剤として使用することができる。

【0020】このようにして得られたセメント分散剤は、他の公知のセメント混和剤と組み合させて使用してもよい。公知のセメント混和剤としては、例えば他のセメント分散剤(リグニンスルホン酸塩及びその誘導体、オキシカルボン酸塩、ポリオール誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル誘導体、アルキルアリルスルホン酸塩のホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリカルボン酸系高分子化合物等)、空気連行剤、セメント温潤剤、膨張剤、防水剤、遮断剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥吸縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を挙げることができ、これらはいずれかを単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】実施例1

300mlの3つ口フラスコに、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート($n=23$)82.2g、メタクリル酸18.0g、メタリルスルホン酸ソーダ7.7g及び水19.6gからなる原料を仕込み、攪拌しながら原料を溶解した。その後、20重量%過硫酸アンモニウム水溶液9.7gを一度に上記原料に添加した。反応混合物をオイルバスを60°Cに加温し、2時間重合反応を行った。

実施例2~6

表1に示す反応材料を用いて、実施例1と同様の方法で重合を行った。

比較例1

表1に示す反応材料で20重量%過硫酸アンモニウム水溶液以外のものを300mlの3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら溶解した。その後、オイルバスを60°Cに加温し、20重量%過硫酸アンモニウム水溶液を4時間で滴下しながら重合を行った。

比較例2~6

表1に示す反応材料を用いて、比較例1と同様の方法で重合を行った。

【0023】

【表1】

	反応組成(g)					
	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(n=23)	メタクリル酸	メタリルスルホン酸ソーダ	メルカブトプロピオン酸	水	20重量%過硫酸アンモニウム水溶液
実施例1	82.2	18.0	7.7	0.0	19.6	9.7
実施例2	81.0	17.7	0.0	1.3	17.6	9.7
実施例3	82.2	18.0	7.7	0.0	102.0	9.7
実施例4	82.2	18.0	7.7	0.0	65.3	9.7
実施例5	81.0	17.7	0.0	1.3	17.6	9.7
実施例6	81.0	17.7	0.0	1.3	17.6	9.7
比較例1	82.2	18.0	7.7	0.0	19.6	9.7
比較例2	81.0	17.7	0.0	1.3	17.6	9.7
比較例3	82.2	18.0	7.7	0.0	102.0	9.7
比較例4	82.2	18.0	7.7	0.0	65.3	9.7
比較例5	81.0	17.7	0.0	1.3	17.6	9.7
比較例6	81.0	17.7	0.0	1.3	145.2	9.7

【0024】表2に、実施例1～6および比較例1～6における重合濃度(固体分濃度)、重合温度、得られたポリマーの重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)、及び下記方法により測定したモルタルフロー値を

示す。

【0025】

【表2】

	重合濃度 (重量%)	重合温度 (℃)	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	モルタルフロー(㎜)
実施例1	80	60	47000	3.5	279
実施例2	80	60	45000	3.2	309
実施例3	50	60	48000	3.3	260
実施例4	60	60	47000	3.4	265
実施例5	80	50	46000	3.6	267
実施例6	80	45	45000	3.3	270
比較例1	80	60	65000	5.3	211
比較例2	80	60	61000	5.9	215
比較例3	50	60	62000	6.0	205
比較例4	60	60	59000	5.1	219
比較例5	80	50	63000	6.5	217
比較例6	40	80	64000	6.6	207

【0026】(モルタルフロー測定方法)分散剤としては、上記方法で得られた反応液を水で希釈し、固体分濃度を30重量%に調整して用いた。

配合

セメント: 500g、小笠砂: 500g、水: 150g、消泡剤: CC-118(日本油脂社製) 5g(セメントの1重量%)、分散剤: 2.5g(セメントの0.15重量%; 固形分として)

練り方

練り鉢にセメント、小笠砂、並びに混和剤と消泡剤の水

溶液を添加し、ホバートミキサーを用いて、90秒間混合して、モルタルを調製した。

フロー値の測定方法

厚さ5mmのみがき板ガラス上にモルタルフローコーンを置き、調製したモルタルを充填した後、フローコーンを引き上げる。広がりが静止した後、直角2方向の直径を測定し、その平均値をフロー値とした。

【0027】実施例7

500mlの3つ口フラスコに、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(n=23) 224.7g、メタクリル

酸49.2g、メタリルスルホン酸ソーダ21.0g及び水53.6gからなる原料を仕込み、攪拌しながら原料を溶解した。その後、20重量%過硫酸アンモニウム水溶液26.5gを一度に上記原料に添加し、オイルバスを50℃に加熱し、重合反応を30分行った。その後オイルバスの温度を60℃に上げ、重合反応を1時間行った。

【0028】実施例8～10
表3に示す反応材料を用いて、実施例7と同様の方法で重合を行った。

【0029】

【表3】

	反応組成(g)					
	メトキシ ポリエチ レンゲリ コールメ タクリレ ート (n=23)	メタクリ ル酸	メタリル スルホン 酸ソーダ	メルカブ トプロビ オン酸	水	20重量% 過硫酸ア ンモニウ ム水溶液
実施例7	224.7	49.2	21.0	0.0	53.6	26.5
実施例8	236.7	51.7	0.0	3.8	51.5	28.4
実施例9	224.7	49.2	21.0	0.0	107.0	26.5
実施例10	236.7	51.7	0.0	3.8	105.0	28.4

【0030】表4に、実施例7～10における重合濃度(固体分濃度)、オイルバスと反応溶液の温度差(最大値)、得られたポリマーの重量平均分子量(M_w)、分散度(M_w/M_n)、及び上記方法により測定したモル

タルフルーレー値を示す。

【0031】

【表4】

	重合時の固 形分濃度 (%)	オイルバス と反応溶液 の温度差 (最大値)	重量平均分 子量 (M_w)	分散度 (M_w/M_n)	モルタルフ ロー(mM)
実施例7	80	4.6	47000	3.1	280
実施例8	80	4.8	45000	3.5	279
実施例9	70	3.2	46000	3.1	281
実施例10	70	3.1	44000	3.4	285

【0032】実施例11及び比較例7：粉末分散剤の製造

実施例1及び比較例6で得られた反応液(固体分400g相当)に10重量%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHをアルカリ性に調整した後、亜硫酸ソーダ及びトリエタノールアミンを固体分に対してそれぞれ1重量%添加し、過酸化物を中和した。これを処理容積が1Lの二

グ一型混練攪拌機に入れて温度90℃、30Torrの減圧下、混練しながら濃縮・乾燥を行った。得られた粉粒体は粉碎機(マツバラ社製MCG180)で粉碎して、粒径50～500μmに調整した。上記の各粉末分散剤の製造において、乾燥に要した時間及び乾燥減量を表5に示す。

【0033】

【表5】

	原料として用いた反応液	乾燥時間	乾燥減量(重量%)
実施例11	実施例1	40分	1.3
比較例7	比較例6	3時間30分	1.5

【0034】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、特別な装置、例えばモノマー混合槽、重合開始剤滴下装置等、を

必要とせずに、簡単な操作で、分子量分布幅の狭い高性能のセメント分散剤を短時間で製造することができる。

!(7) 002-362952 (P2002-362952A)

フロントページの続き

(72)発明者 中西 博
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
セメント株式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4J011 AA06 BB09 HA02 HB02 HB06
4J027 AC03 BA06 CB10 CC02 CD00